

Ильин Д.О., Вохминцев А.С., Мартемьянов Н.А., Вайнштейн И.А.

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ГУБЧАТОГО НАНОПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Аннотация. Синтезированы наноструктуры анодированного оксида алюминия (АОА) в электролитах на основе фтороводородной кислоты в потенциостатическом режиме при варьировании условий электрохимического окисления. Полученные оксидные слои являются аморфными и обладают губчатоподобным неупорядоченным строением и разветвленной системой пор с диаметром 50 – 300 нм. Все образцы при дневном освещении обладают синим свечением мощностью до 10 мкВт, видимым невооруженным глазом. Показано, что интегральная интенсивность полосы свечения фотолюминесценции (ФЛ) в области 350 – 650 нм возрастает в 7 – 60 раз в зависимости от условий анодирования. Наблюдаемые спектры ФЛ были аппроксимированы суперпозицией двух компонент с параметрами $E_{\max} = 2.74$ и 2.44 эВ, FWHM = 0.63 и 0.53 эВ. Было сделано заключение, что изучаемое свечение обладает собственной природой и может быть связано с F_2^{2+} - и F_2 -центрами.

Ключевые слова: аморфный Al_2O_3 , анодирование, анионные вакансии.

Abstract. Nanostructures of anodized aluminum oxide (AAO) were synthesized using hydrofluoric acid based electrolytes under potentiostatic mode with varied oxidation conditions. As-grown oxide layers were amorphous and had sponge-like disordered structure with ramified pores system of 50 to 300 nm diameters. All samples under daylight demonstrated blue emission with power up to 10 μ W that was seen by naked eye. It was shown that integral intensity of photoluminescence (PL) emission band in 350 – 650 range increases up to 7 – 60 times depending on synthesis details. Observed PL spectra were approximated by superposition of two components with $E_{\max} = 2.74$ and 2.44 eV, FWHM = 0.63 and 0.53 eV. It was substantiated that studied emission have intrinsic origin and can be attributed to F_2^{2+} - and F_2 -centers.

Keywords: amorphous Al_2O_3 , anodizing, anion vacancies.

Введение

Пористые структуры анодированного оксида алюминия находят широкое применение в качестве матриц для получения упорядоченных периодических массивов 0D и 1D наноматериалов [1]. Уникальные физико-химические свойства позволяют использовать его также в качестве функциональной среды при формировании композитных структур [2], создании фильтров [3], теплоотводящих покрытий [4], активных элементов оптоэлектроники и т.д.

На сегодняшний день проведены многочисленные исследования люминесцентных свойств АОА, синтезированных в электролитах различной природы и состава [5-16]. Наиболее интенсивное свечение с максимумом в области 430 – 500 нм демонстрируют аморфные наноструктуры, получаемые при анодировании в растворах на основе щавелевой кислоты [5-8]. Основной вклад в механизмы регистрируемой люминесценции вносят дефекты на основе кислородных вакансий в различном зарядовом состоянии [6, 9-12] и/или

примесные центры на базе оксалат-ионов [7, 8, 15, 16]. В этой связи актуальным остается поиск оптимальных режимов анодирования и составов электролитов для получения наноструктурированных оксидных слоев с большой концентрацией оптически активных дефектов за счет развитой поверхности с высокой удельной площадью. Цель настоящей работы состояла в изучении фотолюминесцентных характеристик сильнопористых структур анодированного оксида алюминия, полученных с использованием электролитов на основе HF при варьировании условий электрохимического окисления.

Образцы и методика эксперимента

В качестве исходного материала использовалась алюминиевая фольга марки А5 (99.5 %) толщиной 500 мкм. Предварительно поверхность очищалась в ультразвуковой ванне в течение 10 мин, чтобы удалить жировые и прочие загрязнения. Анодное окисление проводилось в один этап в потенциостатическом режиме при постоянной температуре $T_A = 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ при помощи двухэлектродной электрохимической ячейки CV Digma с источником питания АКИП-1125 и терморегулятором УТ-2.6. В качестве электролита использовались растворы фтороводородной кислоты в этиленгликоле. Были выращены две группы образцов с использованием различных режимов. Для первой – в ходе синтеза варьировалось напряжение в диапазоне $U_A = 75 - 400\text{ В}$ при постоянной концентрации электролита $C_{\text{HF}} = 0.9\text{ моль/л}$, для второй – менялась концентрация в пределах $C_{\text{HF}} = 0.9 - 10\text{ моль/л}$ при постоянном напряжении $U_A = 150\text{ В}$. После завершения процессов все образцы промывались дистиллированной водой. Участок анодируемой поверхности представлял собой круг диаметром 2.5 см. Более подробно детали синтеза описаны в [17].

Для получения изображений поверхности АОА использовался сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss SIGMA VP с помощью InLens-детектора в режиме высокого вакуума. Для рентгенофазового анализа применялся дифрактометр PANalytical X'Pert Pro с K_{α} линией меди (0.1541 нм).

Спектры свечения фотолюминесценции (ФЛ) регистрировались при комнатной температуре в режиме фосфоресценции с помощью спектрометра Perkin Elmer LS 55 в диапазоне 350 – 650 нм. Возбуждение ФЛ для всех образцов производилось в полосе $277 \pm 10\text{ нм}$. Размер щелей монохроматоров в возбуждающем и детектирующем тракте прибора составлял 10 и 5 нм, соответственно. Скорость сканирования при регистрации спектров составляла 120 нм/мин. Для оценки мощности излучения применялся измеритель OPHIR Vega с использованием стандартных фотодиодных датчиков серии PD-300.

Результаты и обсуждение

Согласно данным рентгенофазовых измерений для углов $2\theta = 10 - 90^\circ$ синтезированный оксид алюминия находится в аморфном состоянии. На Рисунке 1 приведены СЭМ изображения поверхности выращенных структур. Видно, что анодированный слой характеризуется неупорядоченной губчатоподобной структурой с разветвленной системой пор различного диаметра от 50 до 300 нм. Толщина оксидного слоя для образца с $C_{\text{HF}} = 2.5$ моль/л и $U_A = 150$ В составила ≈ 20 мкм.

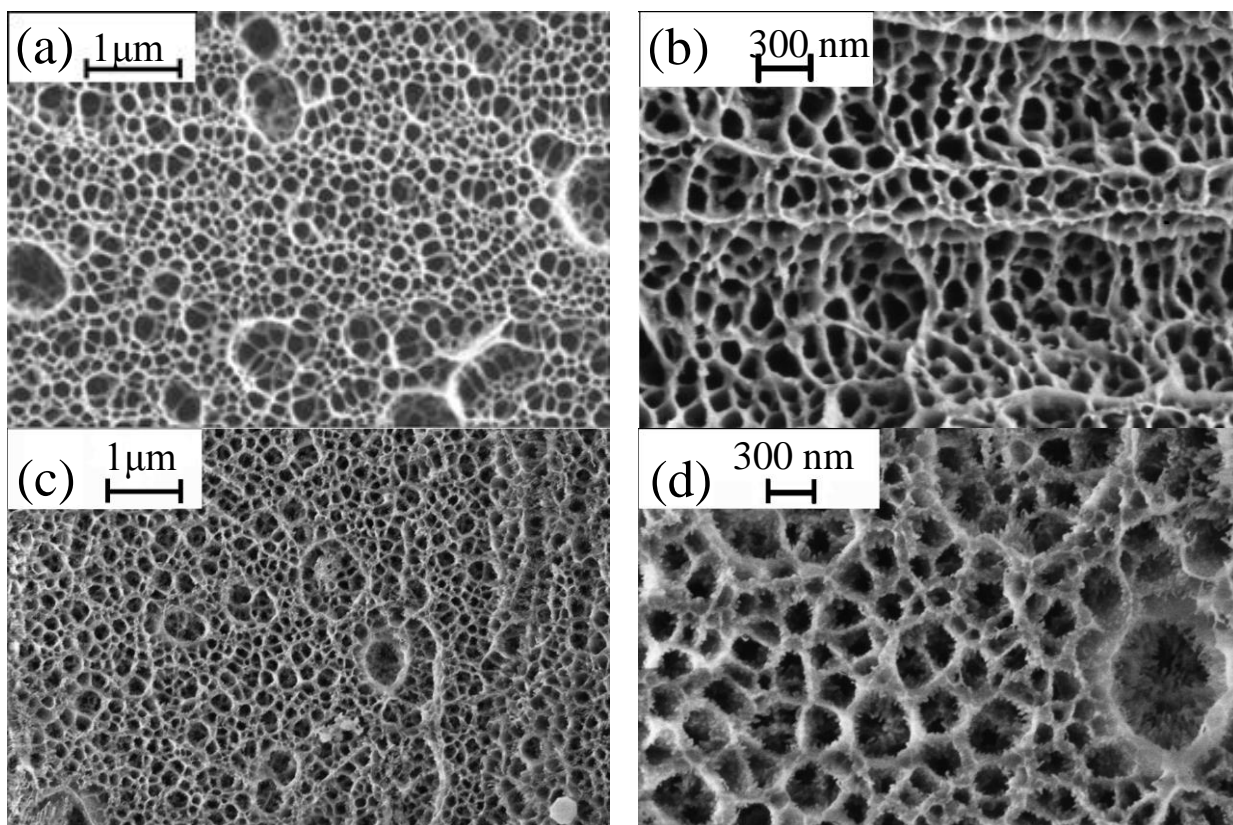


Рисунок 1 – СЭМ изображение поверхности АОА:
0.9 моль/л HF, 150 В (a, b) и 5.1 моль/л HF, 150 В (c, d)

Обнаружено, что при дневном освещении полученный высокопористый оксид обладает синим свечением мощностью до 10 мкВт, которое видно невооруженным глазом. На Рисунке 2 показаны измеренные спектры при варьировании параметров анодирования – U_A и C_{HF} , соответственно. Видно, что при изменении напряжения от 75 до 400 В интегральная интенсивность свечения ФЛ в исследуемой области возрастает в 60 раз, см. вставку на Рисунке 2. Относительная интегральная интенсивность при увеличении концентрации растет почти в 7 раз. При этом наибольшим свечением характеризуются образцы, полученные в электролитах с $C_{\text{HF}} = 5.1$ и 6.2 моль/л. Повышение концентрации и напряжения анодирования может приводить к увеличению толщины оксидного слоя, удельной эффективной поверхности и, следовательно, проявляться в наблюдаемом росте интегрального свечения образцов. Для

надежной оценки указанной корреляции необходимы дальнейшие исследования с использованием независимых методов.

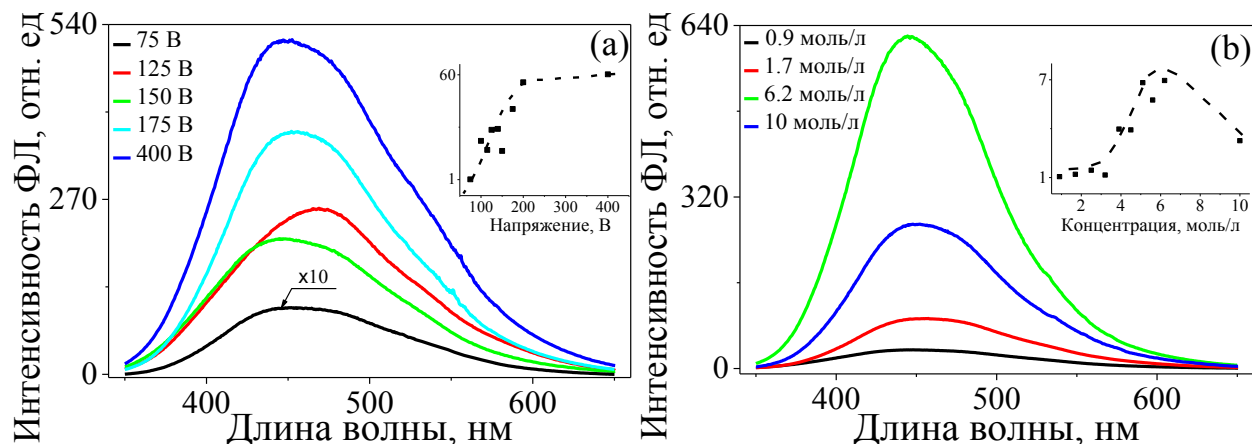


Рисунок 2 – Спектры эмиссии ФЛ для различных UA(a) и CHF (b). На вставке: относительное изменение интегральной интенсивности ФЛ

При варьировании режимов синтеза положения максимума λ_{\max} изменяются в интервале от 440 до 480 нм и наблюдаются некоторые различия формы, отсюда можно сделать вывод, что регистрируемый пик является неэлементарным. Это вполне согласуется с известными данными, например, для АОА, которые были получены в щавелевой кислоте, где положение λ_{\max} также различаются: 420 нм [12], 430 нм [10], 450 нм [9], 480 нм [11] и т. п. Для дальнейшего анализа полученные спектры ФЛ были аппроксимированы суперпозицией двух полос гауссовой формы, примеры см. на Рисунке. 3. Для всех образцов точность количественного описания экспериментальных данных результирующей кривой составила $R^2 > 0.999$. Рассчитаны средние значения энергии $E_{\max} = 2.74$ и 2.44 эВ и полуширины $\text{FWHM} = 0.63$ и 0.53 эВ для каждой гауссовой компоненты. Отметим, что указанные величины для всех образцов хорошо согласуются между собой в рамках разброса ± 0.05 эВ.

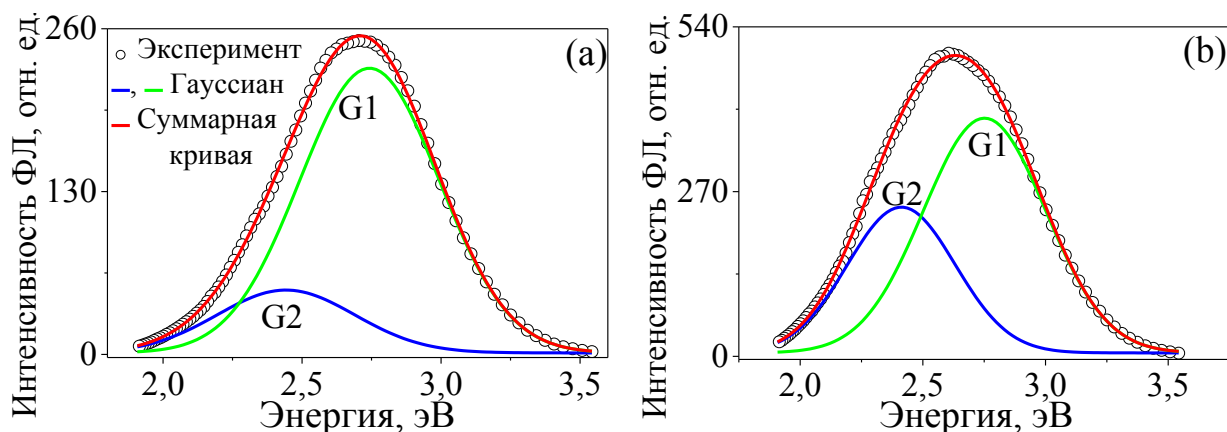


Рисунок 3 – Разложение спектров ФЛ: 5.6 моль/л HF, 150 В (a) и 0.9 моль/л HF, 200 В (b)

Известно, что люминесцирующими центрами в аморфном АОА, полученном в растворе $(\text{COOH})_2$, являются комплексы на основе кислородных вакансий и/или примесные оксалат-ионы, которые появляются в процессе окисления [6-16]. В настоящей работе состав электролита исключает присутствие оксалат-ионов. Принимая во внимание данные по спектральным характеристикам вакансионных центров в различных зарядовых состояниях в монокристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, можно предположить, что наблюдаемое свечение имеет собственную природу и может быть связано с F_2^{2+} -центрами (2.66 эВ [18, 19]) для компоненты G1 и с F_2 -центрами (2.40, 2.46 эВ [18, 19], 2.38 эВ [20]) – для G2. При этом различные относительные концентрации центров рекомбинации и захвата могут приводить к заметному разбросу как спектральных, так и кинетических характеристик фототермостимулированных процессов в оксиде алюминия [21]. Таким образом, наблюдаемые различия геометрических параметров спектров для изучаемых наноструктур могут быть обусловлены различным соотношением концентраций соответствующих дефектов, вследствие варьирования режимов анодирования.

Заключение

Методом анодного окисления синтезированы структуры высокопористого ААО с использованием электролитов на основе фтороводородной кислоты. В ходе роста структур в потенциостатическом режиме варьировалось напряжение в диапазоне $U_A = 75 - 400$ В и менялась концентрация в пределах $C_{\text{HF}} = 0.9 - 10$ моль/л. Показано, что полученные оксидные слои характеризуются неупорядоченной губчатоподобной морфологией с разветвленной системой пор диаметром от 50 до 300 нм. Синтезированные наноструктуры при дневном освещении обладают синим свечением мощностью до 10 мкВт, которое видно невооруженным глазом. Обнаружено, что интегральная интенсивность свечения ФЛ в диапазоне 350 – 650 нм возрастает в 7 – 60 раз при варьировании параметров анодирования. Экспериментальные спектры были аппроксимированы с высокой точностью суперпозицией двух полос гауссовой формы. Рассчитанные параметры спектральных компонент $E_{\text{max}} = 2.74$ и 2.44 эВ, $\text{FWHM} = 0.63$ и 0.53 эВ были проанализированы в сравнении с независимыми литературными данными. Сделаны выводы, что изучаемая ФЛ имеет собственную природу и может быть обусловлена F_2^{2+} - и F_2 -центрами. Соотношение концентраций указанных вакансионных дефектов варьируется в зависимости от условий анодирования и приводит к наблюдаемым изменениям положения максимума и формы полосы фотолюминесценции синтезированных образцов.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Указа 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.A03.21.0006.

Библиографический список

1. Template synthesis of gold nanotubes in an anodic alumina membrane / P. Kohli [et al.] // Journal of nanoscience and nanotechnology. – 2003. – Vol. 4, 1. 6. – P. 605–610.
2. Savchenko S. S. Optical properties of InP/ZnS quantum dots deposited into nanoporous anodic alumina / S. S. Savchenko, A. S. Vokhmintsev, I. A. Weinstein // Journal of Physics Conference Series. – 2016. – Vol. 741 : 3rd International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures (Saint Petersburg OPEN) (St Petersburg, MAR 28–30 2016). – P. UNSP 0120151.
3. «Direct» Detection and Separation of DNA Using Nanoporous Alumina Filters / I. Vlassioug [et al.] // Langmuir. – 2004. – Vol. 20, 1. 23. – P. 9913–9915.
4. Zhang B. J. Enhanced heat transfer performance of alumina sponge-like nanoporous structures through surface wettability control in nucleate pool boiling / B. J. Zhang, K. J. Kim, H. Yoon // International journal of heat and mass transfer. – 2012. – Vol. 55, 1. 25/26. – P. 7487–7498.
5. Ilin D. O. Luminescence characteristics of nanoporous anodic alumina annealed at different temperatures / D. O. Ilin, A. S. Vokhmintsev, I. A. Weinstein // AIP Conference Proceedings. – 2016. – Vol. 1767, 1. 1. – Article ID 020028.
6. Gopal K. G. Structure dependent photoluminescence of nanoporous amorphous anodic aluminium oxide membranes: Role of F^+ center defects / K. G. Gopal, A. K. Singh, K. Mandal // Journal of luminescence. – 2013. – Vol. 134. – P. 772–777.
7. Влияние состава электролита на фотолюминесцентные свойства анодного оксида алюминия / Н. И. Мухуров [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2008. – Т. 75, № 2. – С. 208–211.
8. Li Z. Blue luminescence in porous anodic alumina films / Z. Li, K. Huang // Journal of physics-condensed matter. – 2007. – Vol. 19, 1. 21. – P. 216203.
9. Ning X. The photoluminescence and thermoluminescence properties of nanoporous alumina films which processed in different annealing conditions / X. Ning, M. Kai-Di, W. Qian // Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering. – 2013. – Vol. 9068 : 8th International Conference on Thin Film Physics and Applications (TFPA) (Shanghai, sep 20–23 2013). – P. UNSP 906811.
10. Photoluminescence properties of heat-treated porous alumina films formed in oxalic acid / I. Vrublevsky [et al.] // Journal of luminescence. – 2011. – Vol. 131, 1. 5. – P. 938–942.

11. Photoluminescence and optical absorption caused by the F^+ centres in anodic alumina membranes / Y. Li [et al.] // Journal of physics–Condensed matter. – 2001. – Vol. 13, I. 11. – P. 2691–2699.
12. Li Z. J. Optical properties of alumina membranes prepared by anodic oxidation process / Z. J. Li, K. L. Huang // Journal of luminescence. – 2007. – Vol. 127, I. 2. – P. 435–440.
13. Reddy P. R. Morphological analysis and photoluminescence properties of hydrophilic porous anodic alumina formed in oxalic acid / P. R. Reddy, K M .Ajith, N. K. Udayashankar // Journal of materials science-materials in electronics. – 2016. – Vol. 27, I. 5. – P. 5331–5344.
14. Intense blue luminescence of anodic aluminum oxide / F. F. Komarov [et al.] // Optics and spectroscopy. – 2008. – Vol. 104, I. 2. – P. 235–237.
15. Li Y. B. High-speed growth and photoluminescence of porous anodic alumina films with controllable interpore distances over a large range / Y. B. Li, M. J. Zheng, L. Ma // Applied physics letters. – 2007. – Vol. 91, I. 7. – P. 073109.
16. Gao T. Blue luminescence in porous anodic alumina films: The role of the oxalic impurities / T. Gao, G. Meng, L. Zhang // Journal of physics-condensed matter. – 2003. – Vol. 15, I. 12. – P. 2071–2079.
17. Способ получения люминофора на основе губчатого нанопористого оксида алюминия : заявка Рос. Федерация / Ильин Д. О., Вохминцев А. С., Вайнштейн И. А. – № 2017111101 ; заявл. 03.04.2017.
18. Photoluminescence study of swift heavy ion (SHI) induced defect centers in sapphire / S. Jheeta [et al.] // Journal of nuclear materials. – 2006. – Vol. 353, I. 3. – P. 190–192.
19. Evans B. D. A review of the optical properties of anion lattice vacancies, and electrical conduction in α - Al_2O_3 : Their relation to radiation-induced electrical degradation / B. D. Evans // Journal of nuclear materials. – 1995. – Vol. 219. – P. 202–223.
20. Vokhmintsev A. S. Dosimetric application of green luminescence in irradiated TLD-500 detectors / A. S. Vokhmintsev, I. A. Weinstein, V. S. Kortov // Radiation measurements. – 2013. – Vol. 56, SI : 8th International Conference on Luminescence Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR). – P. 228–231.
21. Weinstein I. A. The simulation of TL processes in α - Al_2O_3 using different ratios between parameters of trapping and luminescent centers / I. A. Weinstein, E. A. Popko // Journal of luminescence. – 2007. – Vol. 122, SI : International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (Beijing, JUL 25–29 2006). – P. 377–380.